

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-104174

(43)公開日 平成9年(1997)4月22日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 41 M 5/26			B 41 M 5/26	S
B 41 J 2/32			B 41 J 3/20	109A

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全6頁)

(21)出願番号	特願平8-197596
(22)出願日	平成8年(1996)7月26日
(31)優先権主張番号	60/001443
(32)優先日	1995年7月26日
(33)優先権主張国	米国(US)
(31)優先権主張番号	620696
(32)優先日	1995年3月21日
(33)優先権主張国	米国(US)

(71)出願人	590000846 イーストマン コダック カンパニー アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, 口 チェスター, ステイト ストリート343
(72)発明者	ミッチャエル スチュワート パーパリー アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580, ウェブスター, マイドストーン ドライブ 299
(72)発明者	リー ウィリアム タット アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580, ウェブスター, コニファー コーブ レー ン 1250
(74)代理人	弁理士 石田 敬 (外3名)
	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 単色像の形成方法

(57)【要約】

【課題】 低照射量でコントラストの高い単色像を得ること。

【解決手段】 (a) 支持体表面に、順に、親水性色素受容層と、疎水性色素バリヤ層と、親水性水溶性赤外吸収層とを含む色素アブレーティブ記録要素をレーザーによって像様照射する際、前記親水性水溶性赤外吸収層には前記要素を照射するために用いられる前記レーザーの特定波長において吸収を示す赤外吸収物質が含まれており、よって前記親水性水溶性赤外吸収層及び前記色素バリヤ層を像様加熱しこれらをアブレートする工程。

(b) 前記アブレートされた親水性水溶性赤外吸収層及び色素バリヤ層の物質を除去する工程、(c) 前記像様照射後の要素にインク水溶液を接触させることにより、残存している前記親水性水溶性赤外吸収層を除去する工程、並びに (d) 前記要素を乾燥して前記アブレーティブ記録要素において単色像を得る工程を含む単色像の形成方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 支持体表面に、順に、親水性色素受容層と、疎水性色素バリヤ層と、親水性水溶性赤外吸収層とを含む色素アブレーティブ記録要素をレーザーによって像様照射する際、前記親水性水溶性赤外吸収層には前記要素を照射するために用いられる前記レーザーの特定波長において吸収を示す赤外吸収物質が含まれており、よって前記親水性水溶性赤外吸収層及び前記色素バリヤ層を像様加熱しこれらをアブレートする工程。  
 (b) 前記アブレートされた親水性水溶性赤外吸収層及び色素バリヤ層の物質を除去する工程。  
 (c) 前記像様照射後の要素にインク水溶液を接触させることにより、残存している前記親水性水溶性赤外吸収層を除去する工程、並びに  
 (d) 前記要素を乾燥して前記アブレーティブ記録要素において単色像を得る工程を含む単色像の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザー誘導式色素アブレーティブ画像化用の単色要素を得る方法に、より詳細には、グラフィックアーツ用の光学マスク及びモノクロトランスペレンシーを得るための方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】最近、カラービデオカメラから電子的に発生させた画像からプリントを得るための感熱転写装置が開発されている。このようなプリントを得る方法の一つによると、まず電子像をカラーフィルターによって色分解する。次いで、それぞれの色分解画像を電気信号に変換する。その後、これらの信号を操作して、シアン、マゼンタ及びイエローの電気信号を発生させ、これらの信号を感熱プリンターへ伝送する。プリントを得るために、シアン、マゼンタまたはイエローの色素供与体要素を色素受容要素と向い合わせて配置する。次いで、それら二つの要素を感熱プリントヘッドと定盤ローラーとの間に挿入する。ライン型感熱プリントヘッドを使用して、色素供与体シートの裏側から熱をかける。感熱プリントヘッドは数多くの加熱要素を有し、シアン、マゼンタ及びイエローの信号に応じて逐次加熱される。その後、この処理を他の2色について繰り返す。こうして、スクリーンで見た元の画像に対応するカラーハードコピーが得られる。この方法とそれを実施するための装置についての詳細が、米国特許第4, 621, 271号明細書に記載されている。

【0003】上記の電子信号を使用してプリントを熱的に得る別の方法は、感熱プリントヘッドの代わりにレーザーを使用する方法である。このような方式では、供与体シートは、レーザーの波長において強い吸収を示す物質を含有する。供与体を照射すると、この吸収物質が光エネルギーを熱エネルギーへ転換し、その熱が付近の色素へ伝達され、よってその色素がその蒸発温度にまで加

熱されて受容体へ転写される。吸収物質は、色素の下方にある層中には存在しても、または色素と混合されていても、あるいはその両方であってもよい。元の画像の形状や色を代表する電子信号によってレーザービームを変調して、原物体の色を再構築するために存在させなければならない受容体上の領域においてのみ各色素を加熱して蒸発させる。この方法の詳細については、英國特許出願公開第2, 083, 726号明細書に記載されている。

## 【0004】レーザービームの作用によって画像化する

10 アブレーティブ様式の一つでは、画像色素と、赤外吸収物質と、バインダーとを含む色素層組成物が支持体上に塗布されている要素を、その色素側から画像形成させる。レーザーが付与するエネルギーによって、レーザービームが要素に当たったスポットでは画像色素が駆逐され、そしてバインダーは残存する。アブレーティブ画像形成法では、レーザー輻射線が画像化層中に急激な局部変化を生ぜしめ、よってその物質を該層から放出させる。アブレーション画像化法は、完全な物理変化（例、溶融、蒸発又は昇華）ではなく何らかの化学変化（例、結合破壊）によって、画像色素を部分転写ではなくほぼ完全に転写させるという点で、他の物質転写法とは区別されるものである。透過D<sub>min</sub>濃度は、レーザーによる画像色素除去の完全性を表す測定値として役立つ。この種のアブレーティブ画像化法の例が米国特許第5, 429, 909号明細書に記載されている。

20 【0005】このアブレーティブ印刷法には、未印刷領域において許容できるD<sub>max</sub>を達成するために比較的厚い色素層を塗布しなければならないこと、そしてD<sub>min</sub>領域ではこの色素のほとんどすべてをレーザーの熱によって除去しなければならないことといった問題がある。このため比較的高い照射量が必要であり、これに伴い出力の高いレーザープリントヘッドが必要になる。これらの要件は、処理量を低くし、システムコストを高くするものである。こうした問題のない画像化法を提供できれば望ましい。米国特許出願第60/001, 450号明細書（1995年7月26日出願、Burberry及びTutt、名称「LASER ABLATIVE IMAGING METHOD」）に、支持体上に塗布された親水性色素受容層、疎水性色素バリヤ層又はこれらの間の層の少なくとも一つの層に赤外吸収物質が存在している方法が記載されている。

30 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記の方法には、赤外吸収物質が要素の照射領域においてしか除去されないという問題がある。要素の未照射部分には赤外吸収物質が残存し、これが最終画像のD<sub>min</sub>に影響を与えてしまう。本発明の目的は、コントラストの高い単色像を得るために必要な照射量を低減する方法を提供することにある。本発明の別の目的は、照射後には赤外吸収物質がまったく残存しないレーザーアブレーティブ画像化要素を得る方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】これら及びその他の目的は、(a)支持体表面に、順に、親水性色素受容層と、疎水性色素バリヤ層と、親水性水溶性赤外吸収層とを含む色素アブレーティブ記録要素をレーザーによって像様照射する際、前記親水性水溶性赤外吸収層は前記要素を照射するために用いられる前記レーザーの特定波長において吸収を示し、よって前記赤外吸収層及び前記色素バリヤ層を像様加熱しこれらをアブレートする工程。

(b) 前記アブレートされた赤外吸収層及び色素バリヤ層の物質を除去する工程、(c) 前記像様照射後の要素にインク水溶液を接触させることにより、残存している前記赤外吸収層を除去する工程、並びに(d) 前記要素を乾燥して前記アブレーティブ記録要素において単色像を得る工程を含む単色像の形成方法に関する本発明によって達成される。

【0008】本発明の方法では、レーザーによって色素アブレーティブ記録要素を照射して、その親水性水溶性赤外吸収層及び疎水性色素バリヤ層をアブレートし、溶融し、わきへ押しやるか、そうでなくてもレーザー加熱により除去するかして、下部の親水性色素受容層を露出させる。照射後の要素にインク水溶液を接触させると、該色素受容層が、照射を受けた領域において優先的にインク水溶液から画像形成性色素を吸収するため、照射領域と未照射領域との間にコントラスト差が生じる。この染色工程中(又は独立した洗浄工程中若しくは染色工程後)に、該水溶性赤外吸収層は洗い出され、しかも残存しているすべての赤外吸収物質も該赤外吸収層と共に洗い出されるため、これらが得られる画像のD<sub>min</sub>に影響を与えることがなくなる。

【0009】本発明の利点は、従来の色素アブレーション画像化法で達成できる照射量よりもはるかに少ない照射量によって、D<sub>min</sub>が低くコントラストの高い画像を実現できる点にある。本発明の別の利点は、低照射量でコントラストの高い単色像を実現しネガ型画像システムを得ることができる点にある。ネガ型システムは、別のネガ型画像化材料と併用した場合(例、印刷板又は接触複製物(contact duplicate)を製造するためのマスクとして使用した場合)に有利である。この場合にはバックグラウンドは照射される必要がないため、多数の画像のための時間とエネルギーが節約される。

【0010】本発明において用いられる疎水性色素バリヤ層は、画像色素を含有しないので比較的薄くすることができ、従って、その除去にはほとんどエネルギーを要しない。この点については、除去に多大なエネルギーを要する従来のアブレーションフィルムに用いられている厚い色素層と対照的である。例えば、該色素バリヤ層の厚さは約0.01~約5μm、好ましくは約0.05~約1μmであることができる。要素における照射領域と未照射領域の間のコントラストは、レーザー照射量、イ

10

20

20

30

30

40

50

ンク溶液との接触時間、インク溶液の濃度、色素受容層の厚さ及び色素受容層内の色素の拡散特性のような変数によって制御することができる。

【0011】本発明の方法は、印刷回路基板の製造や刊行物作成に用いられるリプログラマー用マスクを作製するのに特に有用である。これらのマスクは、印刷板のような感光材料の上に配置された後、光源にさらされる。感光材料は、ある特定の波長によってのみ活性化されることが普通である。例えば、感光材料は、紫外線や青光を照射すると架橋又は硬化するが、赤光や緑光には影響されないようなポリマーであることができる。このような感光材料では、照射の際に光を遮蔽するために用いられるマスクは、D<sub>max</sub>領域においては感光材料を活性化するすべての波長を吸収し且つD<sub>min</sub>領域においてはほとんど吸収しないことが必要である。従って、印刷板用としては、マスクのUVのD<sub>max</sub>が高いことが重要である。そうでなければ、印刷板は、インクを吸収する領域とそうでない領域とを与えるように現像されることができない。

【0012】本発明の方法によりレーザー誘導アブレーティブ像を得るためには、ダイオードレーザーを使用することが好ましい。これは、大きさが小さいこと、コストが低いこと、安定性が良好であること、信頼性が良好であること、頑丈であること、変調し易いことといった実質的な利点があるからである。実用に際しては、アブレーティブ記録要素に赤外吸収物質、例えば、カーボンブラックのような顔料、米国特許第4,973,572号明細書に記載されているシアニン赤外吸収色素、又は米国特許第4,948,777号、同第4,950,640号、同第4,950,639号、同第4,948,776号、同第4,948,778号、同第4,942,141号、同第4,952,552号、同第5,036,040号及び同第4,912,083号明細書に記載されている他の物質が含まれていなければ、どんなレーザーを使用しても該要素を加熱することはできない。レーザー輻射線は親水性水溶性光吸収層中に吸収され、そして内部変換として知られている分子過程によって熱に変換される。

【0013】本発明の方法に用いることができるインク水溶液中の色素は、当該技術分野で周知のいすれの水溶性色素であってもよく、例えば、ニグロシンブラック、クリスタルバイオレット、アズレ(azure)c、アズレa、アシッドレッド103、ベーシックオレンジ21、アクリフラビン、アシッドレッド88、アシッドレッド4、ダイレクトイエロー-62、ダイレクトイエロー-29、ベーシックブルー-16、ラクモイド、リトマス、サフロン(saffron)、ローダミン6gが挙げられる。上記色素はAldrich Chemical社より市販されている。インク水溶液は、該記録要素を色素溶液中に浸漬する方法又は色素をスポンジ、スキージ

5  
一、ローラー若しくは他のアプリケーターで適用する方法によって、該要素に適用することができる。

【0014】本発明において用いられる疎水性色素パリヤ層の材料は、例えば、ニトロセルロース、酢酸プロピオン酸セルロース、酢酸セルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリシアノアクリレート、等であることができる。この層の中には、例えば、発泡剤（例、アジド）、促進剤（例、4, 4'-ジアジドベンゾフェノン及び2, 6-ジ（4-アジドベンザル）-4-メチルシクロヘキサン）又は米国特許第5, 256, 506号明細書に記載されている物質、のようなアブレーションエンハンサーを含有させてもよい。

【0015】本発明の方法において用いられる親水性色素受容層は、高分子量ポリマー及び／又は架橋ポリマーのような水不溶性ポリマー、例えば、高分子量及び／又は架橋ゼラチン、キサンタンガム（Keltrol T（商標）として市販されている）、ポリ（ビニルアルコール）、ポリエステルイオノマー、ポリグリコール、ポリアクリルアミド、ポリアルキリデンエーテルグリコール、アミン側鎖、ヒドロキシル側鎖又はカルボキシル側鎖を有するポリアクリレート、等である。

【0016】親水性水溶性赤外吸収層は、赤外吸収物質と共に、水溶性を示すに十分なほど低い分子量を有するポリマーのような高分子バインダー、例えば、ゼラチン、ポリ（ビニルアルコール）、ポリエステルイオノマー、ポリグリコール、ポリアクリルアミド、ポリアルキリデンエーテルグリコール、アミン側鎖、ヒドロキシ\*

\* ル側鎖又はカルボキシル側鎖を有するポリアクリレート、等を含有することができる。

【0017】親水性水溶性赤外吸収層中に含まれる赤外吸収物質は、IR-1（後記）、ナフトールグリーンB（アシッドグリーン1）、インドシアニングリーン、スルホン化又はカルボキシル化金属フタラシアニン、等のような水溶性赤外吸収色素であることができる。この赤外吸収物質は、カーボンブラックのような顔料を水溶性バインダー中に分散させたものであってもよい。所望であれば、該親水性水溶性赤外吸収層は、バインダーをまったく使用せずに水溶性赤外吸収色素単独で構成することも可能である。

【0018】本発明のアブレーティブ記録要素のための支持体には、寸法安定性がよく且つレーザーの熱に耐えられるものであるならば、いずれの材料でも使用することができる。このような材料として、ポリ（エチレンナフタレート）のようなポリエステル、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリアミド、ポリカーボネート、セルロースエステル、フッ素ポリマー、ポリエーテル、ポリアセタール、ポリオレフィン及びポリイミドが挙げられる。支持体の厚さは一般に約5～約200μmである。好ましい実施態様では、支持体は透明である。

【0019】

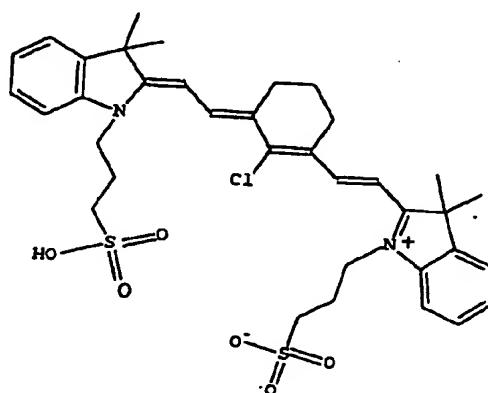
【実施例】以下の実施例により本発明を例示する。

実施例1

以下、言及する物質の化学構造式は下記の通り。

【0020】

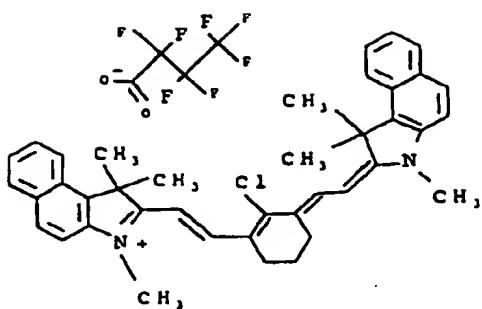
【化1】



赤外吸収色素IR-1

【0021】

【化2】



赤外吸収色素 IR-2

## 【0022】対照1

バインダー (K elco-Merck社製のK eltr o 1 T (商標) キサンタンガム) を含む場合と含まない場合の0. 054 g/m<sup>2</sup> のIR-2の対照用コーティングをEastman Chemical社製の厚さ100 μmのポリ(エチレンテレフタレート) の上に塗布した。下記表に示したように、ステータスA赤濃度及び緑濃度を測定した。

## 対照2

## 色素受容層

水相溶性ポリマー(表記)を水に溶解し、その溶液を厚さ100 μmのポリ(エチレンテレフタレート)支持体上にナイフ塗布し、そして乾燥することにより、1. 08 g/m<sup>2</sup> のポリマーを含有する乾燥コーティングを得た。

## 色素バリヤ層

表記のように、色素受容層の上に、ニトロセルロース(NC) (0. 108 g/m<sup>2</sup>) とIR-2吸収色素(0. 054 g/m<sup>2</sup>) をアセトンから塗布した。

【0023】本発明による10種類の試料を以下のように調製した。

## 色素受容層

水相溶性ポリマー(表記)を水に溶解し、その溶液を厚さ100 μmのポリ(エチレンテレフタレート)支持体上にナイフ塗布し、そして乾燥することにより、1. 08 g/m<sup>2</sup> のポリマーを含有する乾燥コーティングを得た。

## 色素バリヤ層

溶剤相溶性ポリマーをアセトンに溶解し、その溶液を色素受容層の上にナイフ塗布することにより、表記の固形分含有量を示す乾燥層を得た。

## 【0024】赤外吸収層

IR-1を水に溶解し、その溶液を色素バリヤ層の上に

ナイフ塗布することにより薄い水性コーティングを調製した(試料1～3及び7)。試料4～6及び8～10では、該溶液に水相溶性ポリマーを加えた(表記)。ファイバーが一体式で結合されており、800～830 nmの波長範囲のレーザーを出力し、光ファイバー末端部の公称出力が250 mWであるスペクトラ・ダイオード・ラブス・レーザー(SDL-2432型)を用いて試料

20を照射した。トランスレーションステージ上に搭載した倍率0. 5のレンズ集成体によって要素の平面上に光ファイバーのへき開面を画像化し、公称スポットサイズ25 μmを得た。外周53 cmのドラムを400回転/分で回転し、照射量276 mJ/cm<sup>2</sup>を得た。トランスレーションステージを、マイクロステッピングモーターで親ネジを回すことによりフィルム要素の横方向に進行させて、線の中心間距離を10 μm (1 cm当たり945本又は1インチ当たり2400本の線)とした。要素表面に空気流を吹きつけて、アブレートされた物質を除去した。焦点での全出力の測定値は100 mWであった。

## 【0025】

## 【表1】

試料	色素 受容層	色素バリヤ層 (g/m <sup>2</sup> )	IR吸収層 W/IR-1 (g/m <sup>2</sup> )	インク	D <sub>max</sub> (D <sub>min</sub> ) 赤	D <sub>max</sub> (D <sub>min</sub> ) 緑
対照 1			0.054		(0.251)	(0.034)
対照 2	Keltrol T (商標)	0.108 NC + 0.054 IR-2		ニグロシン ブラック	0.27 (0.19)	0.27 (0.14)
1	Keltrol T (商標)	0.216 NC	0.054	クリスタル バイオレット	0.547 (0.042)	1.001 (0.082)
2	Keltrol T (商標)	0.432 NC	0.054	クリスタル バイオレット	0.329 (0.059)	0.424 (0.088)
3	Keltrol T (商標)	0.854 NC	0.054	クリスタル バイオレット	0.235 (0.075)	0.291 (0.098)
4	Keltrol T (商標)	0.086 NC	0.054 + 0.086 PVA*	クリスタル バイオレット	0.640 (0.052)	1.171 (0.058)
5	Keltrol T (商標)	0.086 NC	0.054 + 0.054ゲル	クリスタル バイオレット	0.26 (0.074)	0.326 (0.082)
6	Keltrol T (商標)	0.216 NC	0.054 + 0.054ゲル	ニグロシン ブラック	0.138 (0.028)	0.114 (0.029)
7	Keltrol T (商標)	0.108 NC	0.054	ニグロシン ブラック	0.289 (0.151)	0.289 (0.137)
8	Keltrol T (商標)	0.108 NC	0.054 + 0.054ゲル	ニグロシン ブラック	0.400 (0.137)	0.387 (0.121)
9	Keltrol T (商標)	0.108 NC	0.054 + 0.086 PVA*	ニグロシン ブラック	0.524 (0.117)	0.521 (0.02)
10	ゲル	0.108 NC	0.054 + 0.054ゲル	ニグロシン ブラック	0.212 (0.124)	0.202 (0.115)

【0026】\*Scientific Polymer  
Products社製のポリ(ビニルアルコール)  
(ヒドロキシル88%)

上記の結果は、IR吸収剤が水溶性トップコート中に存在している場合には、IR吸収剤由来の望ましくない赤濃度が実質的に減少したこと示している。どの試料も、インク処理による良好なコントラストを示している。本発明によると、本発明の試料と対照1及び2との比較から例証されるように、IR色素に付随する色相がバックグラウンドから除去された。対照2は、赤及び緑濃度のD<sub>min</sub>が比較的高いことから示唆されるように、\*

\*独立した水溶性トップコート中にIR色素が存在しない場合には、処理後、バックグラウンドに、IR色素による望ましくない色相が残存することを示している。

30 【0027】

【発明の効果】本発明の利点は、従来の色素アブレーション画像化法で達成できる照射量よりもはるかに少ない照射量によって、D<sub>min</sub>が低くコントラストの高い画像を実現できる点にある。本発明の別の利点は、低照射量でコントラストの高い単色像を実現しネガ型画像システムを得ることができる点にある。

フロントページの続き

(72)発明者 シャロン ウェン ウェバー  
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14580,  
ウェブスター、マリーゴールド ドライブ  
1089